

CATION EXCHANGE MEMBRANE AND ITS USE

Patent Number: JP11310649
Publication date: 1999-11-09
Inventor(s): HIRAYAMA HIROKI; SAKATA KANJI
Applicant(s): TOKUYAMA CORP
Requested Patent: ☐ JP11310649
Application Number: JP19980118525 19980428
Priority Number(s):
IPC Classification: C08J5/22; C08J5/22; H01M8/02; H01M8/10
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a cation exchange membrane which has enough physical strength and heat resistance, small electric conductivity, and low gas permeability, and is useful as a diaphragm for a solid polymer electrolyte-type fuel cell.

SOLUTION: This is a cation exchange membrane which consists of a fluorine-based resin porous membrane as a matrix whose cavity is filled with a cation exchange resin, and has an electric conductivity of $0.20 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ or smaller in a 1 mol/L aqueous solution of sulfuric acid and a hydrogen gas permeability of $3.0 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ (STP)} \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ or smaller at 50 deg.C.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-310649

(43) 公開日 平成11年(1999)11月9日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 8 J 5/22	1 0 1	C 0 8 J 5/22 1 0 1
	CEW	CEW
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02 P
8/10		8/10
審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 8 頁)		

(21)出願番号	特願平10-118525	(71)出願人	000003182
(22)出願日	平成10年(1998)4月28日		株式会社トクヤマ
			山口県徳山市御影町1番1号
		(72)発明者	平山 浩喜
			山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
		(72)発明者	坂田 勘治
			山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

(54) 【発明の名称】 陽イオン交換膜およびその用途

(57) 【要約】

【課題】十分な物理的強度や耐熱性を有し、電気抵抗が小さく、且つガス透過性が低い、固体高分子電解質型燃料電池の隔膜として良好に使用できる陽イオン交換膜を開発すること。

【解決手段】フッ素系樹脂製多孔質膜を母材とし、その空隙部に陽イオン交換樹脂が充填されてなる陽イオン交換膜であって、 1 mol/L 硫酸水溶液中の電気抵抗が $0.20\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下であり、 50°C における水素ガスの透過係数が $3.0\times 10^{-8}\text{ cm}^3(\text{STP})\cdot\text{cm}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cmHg}^{-1}$ 以下であることを特徴とする陽イオン交換膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】フッ素系樹脂製多孔質膜を母材とし、その空隙部に陽イオン交換樹脂が充填されてなる陽イオン交換膜であって、 1 mol/l —硫酸水溶液中の電気抵抗が $0.20\Omega\text{ cm}^2$ 以下であり、 50°C における水素ガスの透過係数が $3.0\times 10^{-8}\text{ cm}^3(\text{STP})\text{ cm cm}^{-2}\text{ s}^{-1}\text{ cmHg}^{-1}$ 以下であることを特徴とする陽イオン交換膜。

【請求項2】請求項1記載の陽イオン交換膜からなる固体高分子電解質型燃料電池用隔膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、陽イオン交換膜、詳しくは固体高分子電解質型燃料電池用隔膜として好適に使用される陽イオン交換膜に関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池は、燃料と酸化剤とを連続的に供給し、これらが反応したときの化学エネルギーを電力として取り出す発電システムである。燃料電池は、これに用いる電解質の種類によって、動作温度が比較的低いアルカリ型、リン酸型、固体高分子電解質型と、高温で動作する溶融炭酸塩型、固体酸化物電解質型とに大別される。

【0003】これらの中で、固体高分子電解質型燃料電池は、固体高分子固体電解質として作用する隔膜の両面に触媒が担持されたガス拡散電極を接合し、一方のガス拡散電極が存在する側の室（燃料室）に燃料である水素を、他方のガス拡散電極が存在する側の室（酸化剤室）に酸化剤である酸素や空気等の酸素含有ガスをそれぞれ供給し、両ガス拡散電極間に外部負荷回路を接続することにより、燃料電池として作用させる。

【0004】こうした固体高分子電解質型燃料電池の基本構造を図1に示す。図中、(1)は電池隔壁、(2)は燃料ガス流通孔、(3)は酸化剤ガス流通孔、(4)は燃料室側ガス拡散電極、(5)は酸化剤室側ガス放散電極、(6)は固体高分子電解質を示す。この固体高分子電解質型燃料電池において、燃料室(7)では、供給された水素ガスからプロトン（水素イオン）と電子が生成し、このプロトンは固体高分子電解質(6)内を伝導し、他方の酸化剤室(8)に移動し、空気又は酸素ガス中の酸素と反応して水を生成する。この時、燃料室側ガス拡散電極(4)で生成した電子は、外部負荷回路を通じて酸化剤室側ガス放散電極(5)へと移動することにより電気エネルギーが得られる。

【0005】このような構造の固体高分子電解質型燃料電池において、上記隔膜には、通常、陽イオン交換膜が使用される。そして、この陽イオン交換膜には、電気抵抗が小さいこと、保水性が高いこと、ガス透過性が低いこと、長期の使用に対して安定であること、物理的な強度が強いことなどが要求される。

【0006】従来、固体高分子電解質型燃料電池用隔膜として使用される陽イオン交換膜としては、パーフルオロカーボンスルホン酸膜が主に使用されている。しかし、この膜は、化学的な安定性には優れているが、保水力が不十分であるため陽イオン交換膜の乾燥が生じてプロトンの伝導性が低下し易く、さらに物理的な強度も不十分であるために薄膜化による電気抵抗の低減が困難であった。更に、パーフルオロカーボンスルホン酸膜は高価であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】一方、特開平1-22932号公報には、固体高分子電解質型燃料電池用隔膜として、超高分子量のポリオレフィン製多孔質膜の空孔中に陽イオン交換樹脂を充填してなる陽イオン交換膜が開示され、その製造方法として、上記多孔質膜からなる母材の空孔内に陽イオン交換樹脂を溶剤に溶解させて含浸させ、その後溶剤を除去させる方法や、陽イオン交換基を導入可能な官能基を有する単量体を上記多孔質膜に含浸させてから重合し、その後陽イオン交換基を導入する方法などが示されている。

【0008】しかしながら、この陽イオン交換膜は、保水力や物理的強度はかなり良好であるものの、耐熱性が今一步十分ではなく、ガス拡散電極を陽イオン交換膜に加熱圧着して設ける場合等において、膜が収縮して接着不良が生じ易い問題があった。

【0009】一方、物理的強度や耐熱性等に優れた樹脂材料としては、ポリテトラエチレンに代表されるフッ素系樹脂が知られており、これを母材の素材樹脂として使用した陽イオン交換膜が、例えば特開平6-29032号公報、特開平9-194609号公報等により知られている。そして、これらの陽イオン交換膜は、いずれも、前記した陽イオン交換膜の製造方法の内の、多孔質膜からなる母材の空孔内に陽イオン交換樹脂を溶剤に溶解させて含浸させ、その後溶剤を除去させる方法により製造されている。

【0010】ところが、こうした製造方法では、母材に含浸させる陽イオン交換樹脂溶液が高粘度になるため、母材の空孔部細部まで液が侵入し難く、さらに、含浸後に溶剤が除去されるため体積変化も生じてしまい、母材の空孔部細部まで密に陽イオン交換樹脂が充填され難いものであった。その結果、これらの陽イオン交換膜は、ガスの透過性が大きく、前記燃料電池用隔膜として使用した際には、燃料室の水素ガスが酸化剤室側に拡散することを十分に抑えることができず、大きな電池出力が得られない問題があった。

【0011】また、こうしたフッ素系樹脂製多孔質膜を使用して、これに、陽イオン交換基を導入可能な官能基を有する単量体を含浸させ重合する方法により、陽イオン交換膜を得ることも考えられる。しかし、この方法でも、上記単量体は通常、炭化水素系単量体でありフッ素

系樹脂とのなじみが良くないため、得られる陽イオン交換膜は、同様に母材の空孔部細部まで高密度に陽イオン交換樹脂が充填し難いものであり、やはりガス透過性の面で燃料電池用隔膜としては満足できるものにはならなかった。

【0012】以上から、十分な物理的強度や耐熱性を有し、電気抵抗が小さく、且つガス透過性が低い、固体高分子電解質型燃料電池の隔膜として良好に使用できる陽イオン交換膜を開発することが望まれていた。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題に鑑み鋭意研究を行ってきた。その結果、フッ素系樹脂製多孔質膜を母材とし、ガス透過性が低い陽イオン交換膜を開発することに成功し、本発明を提案するに至った。

【0014】即ち、本発明は、フッ素系樹脂製多孔質膜を母材とし、その空隙部に陽イオン交換樹脂が充填されてなる陽イオン交換膜であって、 1 mol/L 硫酸水溶液中の電気抵抗が $0.20\ \Omega\ \text{cm}^2$ 以下であり、 50°C における水素ガスの透過係数が $3.0 \times 10^{-8}\ \text{cm}^3(\text{STP})\ \text{cm}\ \text{cm}^{-2}\ \text{s}^{-1}\ \text{cmHg}^{-1}$ 以下であることを特徴とする陽イオン交換膜である。

【0015】また、本発明は、上記陽イオン交換膜からなる固体高分子電解質型燃料電池用隔膜も提供する。

【0016】即ち、本発明の特徴は、フッ素系多孔質膜の該連通孔による空隙部に実質的に完全に陽イオン交換樹脂、特にいわゆる炭化水素系の陽イオン交換膜が充填されている点にある。かくして水和力の高い炭化水素系イオン交換樹脂がフッ素系樹脂製多孔質膜中に分散した形態の陽イオン交換膜となり、陽イオン交換容量や固定イオン濃度を調節することにより、本発明の陽イオン交換膜の電気抵抗や水素ガスの透過係数を所望の範囲に設定することができる。

【0017】ここで、フッ素系樹脂は、分子内に炭素-フッ素結合を少なくとも1個有する公知の熱可塑性樹脂が制限なく使用される。通常は、ポリオレフィンの水素原子のすべてまたは大部分がフッ素原子によって置換された構造のものが好適に使用される。本発明では、かかるフッ素系樹脂を、陽イオン交換膜の母材として用いることにより、機械的強度、化学的安定性、耐熱性に極めて優れた陽イオン交換膜を得ることが可能になる。

【0018】好適に使用できるフッ素系樹脂を例示すれば、ポリトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリ(テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン)、ポリ(テトラフルオロエチレン-ペルフルオロアルキルエーテル)、ポリフッ化ビニリデン等が挙げられる。このうち、本発明では、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ(テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン)が好ましく、特にポリテトラフルオロエチレンが好

ましい。また、これらのフッ素系樹脂は、機械的強度の良好さから平均分子量が10万以上のものが好ましい。

【0019】また、フッ素系樹脂の多孔質膜は、更に、テトラフルオロエチレン繊維などフッ素系樹脂繊維の布状物によるバックিংを有していても良い。

【0020】上記フッ素系樹脂からなる多孔質膜は、孔の平均孔径が $0.1 \sim 5.0\ \mu\text{m}$ 、好適には $0.2 \sim 1.0\ \mu\text{m}$ であり、空隙率が $30 \sim 95\%$ 、より好ましくは $40 \sim 90\%$ のものが好ましい。平均孔径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以下の場合には電気抵抗が増大し、平均孔径が $5.0\ \mu\text{m}$ 以上の場合には機械的強度が低くなるので好ましくない。また、空隙率が 30% 以下の場合には電気抵抗が増大し、空隙率が 95% 以上の場合には機械的強度が低くなるので好ましくない。

【0021】さらに、フッ素系樹脂製多孔質膜は、電気抵抗を低く抑えるという観点及び支持膜として必要な機械的強度を付与するという観点から、通常、 $5 \sim 100\ \mu\text{m}$ の厚みを有するものが好ましく、より好ましくは $10 \sim 70\ \mu\text{m}$ の厚みを有するものが望ましい。これらのフッ素系樹脂製多孔質膜は、フッ素系樹脂フィルムを延伸法等により多孔化したものが使用される。

【0022】本発明の陽イオン交換膜は、上記フッ素系樹脂製多孔質膜の空隙部に陽イオン交換樹脂が充填されている。陽イオン交換樹脂の陽イオン交換基としては、水溶液中で負の電荷となりうる官能基なら特に制限されるものではないが、具体的には、スルホン酸基、カルボン酸基、ホスホン酸基等が挙げられ、このうちスルホン酸基が特に好ましい。

【0023】本発明の陽イオン交換膜は、前記程度の薄い多孔質膜を母材として用いることができるため、 1 mol/L 硫酸水溶液中の電気抵抗が、 $0.02 \sim 0.20\ \Omega\ \text{cm}^2$ 、好適には $0.05 \sim 0.15\ \Omega\ \text{cm}^2$ の小さい値であり、電池用隔膜として有利である。

【0024】そして、本発明の陽イオン交換膜は、上記の如く電気抵抗が小さい膜であると共に、そのガスの透過性が極めて小さい。即ち、 50°C における水素ガスの透過係数が $3.0 \times 10^{-8}\ \text{cm}^3(\text{STP})\ \text{cm}\ \text{cm}^{-2}\ \text{s}^{-1}\ \text{cmHg}^{-1}$ 以下、好適には $0.5 \sim 2.0 \times 10^{-8}\ \text{cm}^3(\text{STP})\ \text{cm}\ \text{cm}^{-2}\ \text{s}^{-1}\ \text{cmHg}^{-1}$ である。このように、水素ガスの透過係数が小さいため、これを固体高分子電解質型燃料電池の隔膜として用いた場合には、供給した水素ガスが隔膜を透過して酸素ガス中に拡散することが防止でき、高い出力の電池が得られる。

【0025】なお、上記水素ガスの透過係数を有する本発明のイオン交換膜は、酸素ガスの透過係数としては、一般に、 $2.0 \times 10^{-8}\ \text{cm}^3(\text{STP})\ \text{cm}\ \text{cm}^{-2}\ \text{s}^{-1}\ \text{cmHg}^{-1}$ 以下、更には $0.3 \sim 1.5 \times 10^{-8}\ \text{cm}^3(\text{STP})\ \text{cm}\ \text{cm}^{-2}\ \text{s}^{-1}\ \text{cmHg}^{-1}$ の値を有している。従って、上記の如く固体高分子電解質型燃料電池

の隔膜として用いた場合には、酸素ガスの隔膜の透過も良好に防止できる。

【0026】さらに、本発明の陽イオン交換膜は、電気抵抗を上記範囲に保つ観点から、陽イオン交換容量が0.2~5mmol/g以上、好適には0.5~3mmol/gであるのが好ましい。

【0027】また、乾燥によるプロトンの伝導性の低下が生じ難いように、含水率は、30%以上、好適には40%以上であるのが好ましい。一般には含水率は30~90%程度で保存される。このような範囲の含水率を得るためには、多孔質膜の空隙部に存在する陽イオン交換樹脂の有する陽イオン交換基の種類、陽イオン交換容量及び架橋度により制御することができる。

【0028】上記性状にある本発明の陽イオン交換膜は、如何なる方法により製造しても良いが、一般には、以下の方法により製造される。即ち、陽イオン交換基が導入可能な官能基または陽イオン交換基を有する単量体、架橋性単量体および重合開始剤からなる単量体組成物をフッ素系樹脂製多孔質膜に、減圧脱気しながら含浸させた後、単量体組成物を重合し、必要に応じて陽イオン交換基を導入する方法が挙げられる。

【0029】この製造方法において、陽イオン交換基が導入可能な官能基を有する単量体または陽イオン交換基を有する単量体としては、従来公知である陽イオン交換樹脂の製造において用いられている炭化水素系単量体が特に限定されずに使用される。具体的には、陽イオン交換基が導入可能な官能基を有する単量体としては、スチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、 α -ハロゲン化スチレン類等が挙げられる。また、陽イオン交換基を有する単量体としては、 α -ハロゲン化ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸等のスルホン酸系単量体、メタクリル酸、アクリル酸、無水マレイン酸等のカルボン酸系単量体、ビニルリン酸等のホスホン酸系単量体、それらの塩類およびエステル類等が用いられる。

【0030】また、架橋性単量体としては、特に制限されるものではないが、例えば、ジビニルベンゼン類、ジビニルスルホン、ブタジエン、クロロプレン、ジビニルビフェニル、トリビニルベンゼン類、ジビニルナフタリン、ジアリルアミン、ジビニルピリジン類等のジビニル化合物が用いられる。

【0031】本発明では、上記した陽イオン交換基が導入可能な官能基を有する単量体または陽イオン交換基を有する単量体や架橋性単量体の他に、必要に応じてこれらの単量体と共重合可能な他の単量体や可塑剤類を添加しても良い。こうした他の単量体としては、例えば、スチレン、アクリロニトリル、メチルスチレン、アクロレイン、メチルビニルケトン、ビニルビフェニル等が用いられる。また、可塑剤類としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジメチルイソフタレート、

ジブチルアジベート、トリエチルシトレート、アセチルトリブチルシトレート、ジブチルセバケート等が用いられる。

【0032】次に、本発明における重合開始剤としては、従来公知のものが特に制限なく使用される。こうした重合開始剤の具体例としては、オクタノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、トープチルパーオキシド、2-エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキシド、トープチルパーオキシシソブチレート、トープチルパーオキシラウレート、 α -ヘキシルパーオキシベンゾエート、ジ-トープチルパーオキシド、等の有機過酸化物が用いられる。

【0033】本発明において、単量体組成物を構成する各成分の配合割合は、本発明の目的を達成するためには、一般には、陽イオン交換基が導入可能な官能基を有する単量体または陽イオン交換基を有する単量体100重量部に対して、架橋性単量体を0.1~50重量部、好適には1~40重量部、これらの単量体と共重合可能な他の単量体を0~100重量部、可塑剤類を添加する場合は上記単量体に対して0~50重量部使用するのが好適である。また、重合開始剤は、陽イオン交換基が導入可能な官能基を有する単量体または陽イオン交換基を有する単量体100重量部に対して、0.1~20重量部、好適には0.5~10重量部配合させるのが好ましい。

【0034】母材であるフッ素系樹脂製多孔質膜への上記単量体組成物の充填方法は、特に限定されない。例えば、単量体組成物をフッ素系樹脂製多孔質膜に、減圧脱気しながら含浸させれば良い。前記したとおり、フッ素系樹脂と炭化水素系の単量体とはなじみが良くないものであるが、上記の如く減圧下で脱気して含浸させれば、空孔部の細部まで隙間なく単量体組成物を充填させることが可能になる。そして、かかる含浸後、単量体組成物を重合した陽イオン交換膜は、前記本願発明が特定するようなガス透過性が極めて低い性状の膜になる。

【0035】ここで、上記減圧脱気しながらの含浸処理は、具体的には、単量体組成物をフッ素系樹脂製多孔質膜に減圧下で接触させ、圧力を大気圧に戻すことで行われる。例えば、フッ素系樹脂製多孔質膜を容器に入れ、真空ポンプで減圧状態にした後、単量体混合物を大気圧に戻るまで容器に導入して浸漬させる方法、または、容器に入れた単量体混合物にフッ素系樹脂製多孔質膜を浸漬し、真空ポンプで孔中の気体を減圧脱気した後大気圧に戻す方法等が挙げられる。減圧する時の減圧度は、7kPa~作業温度下で単量体が沸騰するまでの圧力が好ましく、特に2kPa~0.1kPaの範囲から採択するのが好ましい。含浸時の温度は、20℃以下が一般的であり、含浸時間は、通常、5~60分の範囲で適宜採択すればよい。

【0036】単量体組成物を上記したようにポリテトラ

フルオロエチレン多孔質膜に充填させたのち重合するには、一般にポリエステル等のフィルムに挟んで加圧下で常温から昇温する方法が好ましい。こうした重合条件は、関与する重合開始剤の種類、単量体組成物の組成等によって左右されるものであり、特に限定されるものではなく適宜選択すれば良い。

【0037】以上のように重合されて得られる膜状物は、必要に応じてこれを、公知の例えばスルホン化、クロルスルホン化、ホスホニウム化、加水分解等の処理により所望の陽イオン交換基を導入して、陽イオン交換膜とすることができる。

【0038】本発明の陽イオン交換膜は、如何なる用途に使用しても良いが、機械的強度や耐熱性に優れ、電気抵抗が小さく、且つガス透過性も小さい性状を有することから、通常は、固体高分子電解質型燃料電池用隔膜として用いるのが効果的である。

【0039】

【発明の効果】本発明の陽イオン交換膜は、電気抵抗が低く、フッ素系樹脂製多孔質膜の空孔部に架橋した陽イオン交換樹脂が細部まで隙間なく充填されていることから、ガスの透過性が極めて低い。また、フッ素系樹脂製多孔質膜が母材であることから、寸法安定性や耐熱性にも優れている。

【0040】従って、かような性状を有する本発明の陽イオン交換膜は、固体高分子電解質型燃料電池用隔膜として使用した場合、得られる燃料電池は、燃料及び酸化剤のクロスオーバーが抑制されて高い電池出力が得られるものになる。そしてまた、膨潤収縮に伴う電極との接触抵抗の増大が抑えられ、さらには、ガス拡散電極を該陽イオン交換膜に接着不良なく良好に加熱圧着できるものになる。

【0041】

【実施例】以下、本発明を更に詳細に説明するため実施例を挙げるが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0042】なお、実施例、比較例において陽イオン交換膜の特性評価に用いた交換容量、電気抵抗、ガス透過係数、燃料電池出力電圧の測定方法を以下に説明する。

【0043】1) 陽イオン交換容量

陽イオン交換膜を1mol/L-HClに10時間以上浸漬し、水素イオン型とした後、1mol/L-NaClでナトリウムイオン型に置換させ遊離した水素イオンを電位差滴定装置(COMTITE-900、平沼産業株式会社製)で定量した(Amol)。

【0044】次に、同じ陽イオン交換膜を60℃で5時間減圧乾燥させその重量を測定した(Wg)。陽イオン交換容量は次式により求めた。

【0045】陽イオン交換容量=A×1000/W
[mmol/g-乾燥膜]

2) 電気抵抗

白金電極を備えた2室セルの中央に陽イオン交換膜を置き、セル内に25℃の3mol/L硫酸水溶液を満たした。陽イオン交換膜の両側にはルギン管を設け、塩橋により参照電極と液絡した。膜を挟んで100mA/cm²の電流を流したときの電位(aV)と膜を挟まずに100mA/cm²の電流を流したときの電位(bV)を測定した。陽イオン交換膜の電気抵抗は次式により求めた。

【0046】電気抵抗=1000×(a-b)/100
[Ω cm²]

3) 含水率

陽イオン交換膜を1mol/L-HClに4時間以上浸漬し、水素イオン型とし、イオン交換水で十分に水洗した後膜を取り出しティッシュペーパー等で表面の水分をふき取り湿潤時の重さ(Wg)を測定した。次に、膜を減圧乾燥機に入れ60℃で5時間乾燥させた。膜を取り出し乾燥時の重さ(Dg)を測定した。陽イオン交換膜の含水率は次式により求めた。

【0047】含水率=100×(W-D)/D [%]

4) ガス透過係数

ガス透過係数の測定には公知の測定方法として、U字管式水銀マノメーター(JIS Z 1707に準拠)によるガス透過試験機を用いた。測定に用いた陽イオン交換膜は50℃において含水状態でガス透過試験機に装着した。また、測定に用いたガスは、50℃において飽和湿度に保った酸素または水素を用いた。ガス透過係数は次式により求めた。

【0048】

$P = (p/t) \times (l/A) \times (1/(P_a - P_b))$

P: ガス透過係数 (cm³(STP) cm cm⁻² s⁻¹ cmHg⁻¹)

p: ガス透過量 (cm³(STP))

t: 測定時間 (s)

l: 陽イオン交換膜厚み (cm)

A: ガス透過面積 (cm²)

P_a: 高圧側ガス圧力 (cmHg)

P_b: 低圧側ガス圧力 (cmHg)

5) 燃料電池出力電圧

ポリテトラフルオロエチレンで撥水処理した空孔率80%のカーボンペーパー上に、白金30重量%担持のカーボンブラックとパーフルオロカーボンスルホン酸のアルコールと水の5%溶液(デュボン社製、商品名ナフィオン)を混合したものを塗布し80℃で4時間減圧乾燥しガス拡散電極とした。

【0049】次に、測定する陽イオン交換膜の両面に上記のガス拡散電極をセットし、150℃、圧力100kg/cm²の加圧下で100秒間熱プレスした後、室温で2分間放置した。これを図1に示す燃料電池セルに組み込み、圧力2気圧、燃料電池セル温度50℃、加湿温度50℃の酸素と水素をそれぞれ200ml/min、

400ml/minの流量で流し、電流密度800mA/cm²のときの出力電圧を測定した。

【0050】6) 耐熱性 (収縮率)

50℃の乾燥機中で1時間予備乾燥させた測定用サンプル膜を160℃の乾燥機中に30分放置した後、乾燥機から取り出して寸法を測定し、以下の式により収縮率を求めた。

$$S = 100 \times (L_a - L_b) / L_a$$

S: 収縮率 (%)

L_a: 50℃の乾燥機中で予備乾燥させた膜の長さ (cm)

L_b: 160℃の乾燥機中で30分放置した膜の長さ (cm)

実施例1~6

表1に示した組成表に従って、各種単量体等を混合して単量体組成物を得た。得られた単量体組成物400gを500mlのガラス容器に入れ、ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜 (A、B、C、各20cm×20cm) を浸漬した。

【0052】次に、ガラス容器を真空ポンプで0.7kPaの圧力まで10分間減圧にして減圧脱気した後、常圧に戻してポリテトラフルオロエチレン多孔質膜の空孔に単量体組成物を充填した。続いて、ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜を単量体組成物中から取り出し、100μmのポリエステルフィルムを剥離材としてポリテトラフルオロエチレン多孔質膜の両側を被覆した後、3kg/cm²の窒素加圧下、80℃で5時間加熱重合した。

【0053】得られた膜状物を98%濃硫酸と純度90%以上のクロロスルホン酸の1:1の混合物中に40℃で45分間浸漬し、スルホン酸型陽イオン交換膜を得た。

【0054】これらのスルホン酸型陽イオン交換膜の膜厚、陽イオン交換容量、電気抵抗、ガス透過係数、燃料電池出力電圧、耐熱性を測定した。これらの結果を表2に示した。

【0055】比較例1

実施例1と同じ単量体組成物400gを500mlのガラス容器に入れ、ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜 (A) を大気圧下で10分間浸漬した以外は実施例1と同じ操作を行いスルホン酸型陽イオン交換膜を得た。

【0056】このスルホン酸型陽イオン交換膜の膜厚、陽イオン交換容量、電気抵抗、ガス透過係数、燃料電池出力電圧、耐熱性を測定した。その結果を表2に示した。

【0057】比較例2

ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜 (A) をパーフルオロカーボンスルホン酸のアルコールと水の5%溶液に5分間浸漬した。その後、液中からポリテトラフルオロエチレン多孔質膜を取り出し、50℃で乾燥した。この操作を5回繰り返した後、100℃で2時間減圧乾燥し、スルホン酸型陽イオン交換膜を得た。

【0058】このスルホン酸型陽イオン交換膜の膜厚、陽イオン交換容量、電気抵抗、ガス透過係数、燃料電池出力電圧、耐熱性を測定した。この結果を表2に示した。

【0059】比較例3

ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜 (A) を平均分子量20万のポリスチレンの10%ベンゼン溶液に5分間浸漬した。その後、液中からポリテトラフルオロエチレン多孔質膜を取り出し、50℃で乾燥した。この操作を5回繰り返した後、100℃で2時間減圧乾燥し膜状物を得た。

【0060】得られた膜状物を98%濃硫酸中に40℃で60分間浸漬し、スルホン酸型陽イオン交換膜を得た。

【0061】これらのスルホン酸型陽イオン交換膜の膜厚、陽イオン交換容量、電気抵抗、ガス透過係数、燃料電池出力電圧、耐熱性を測定した。これらの結果を表2に示した。

【0062】比較例4

パーフルオロカーボンスルホン酸膜 (市販品A) を用い同様に膜厚、陽イオン交換容量、電気抵抗、ガス透過係数、燃料電池出力電圧、耐熱性を測定した。これらの結果を表2に示した。

【0063】

【表1】

実施例No.	PTFE 多孔質膜 ¹⁾	組成			
		St ²⁾	DVB ³⁾	ATBC ⁴⁾	PO ⁵⁾
1	A	60	40	15	5
2	B	60	40	15	5
3	C	60	40	15	5
4	A	80	20	10	5
5	B	80	20	10	5
6	C	80	20	10	5

1) ポリテトラフルオロエチレン多孔質膜

A: 膜厚20μm、空隙率50%、平均孔径2μm

B: 膜厚50μm、空隙率60%、平均孔径2μm

C: 膜厚70μm、空隙率90%、平均孔径2μm

2) スチレン

3) ジビニルベンゼン

4) アセチルトリブチルシレート

5) t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート

【0064】

【表2】

表2

実施例No	膜厚	イオン 交換容量	含水率	電気抵抗	水素ガス 透過性 $\times 10^8$	酸素ガス 透過性 $\times 10^8$	燃料電池 電圧	耐熱性 収縮率
1	27	0.9	45	0.06	2.3	1.6	0.61	2.6
2	62	1.4	51	0.08	2.1	1.4	0.62	3.5
3	88	2.1	62	0.12	1.6	0.9	0.52	4.0
4	25	1.5	55	0.05	2.7	1.8	0.60	3.0
5	58	2.2	70	0.06	2.5	1.7	0.56	3.9
6	79	2.7	83	0.09	2.1	1.3	0.58	4.2
比較例1	24	0.1	8	3.88	>200.0	>200.0	0.04	3.1
比較例2	23	0.3	34	0.32	10.8	9.1	0.44	25.5
比較例3	52	0.5	40	0.21	18.2	15.4	0.34	5.5
比較例4	175	0.9	70	0.32	3.5	2.4	0.21	12.9

膜厚[μm]

イオン交換容量[mmol/g-乾燥膜]

電気抵抗[$\Omega \cdot \text{cm}^2$]

含水率[%]

水素ガス透過性[$\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$]酸素ガス透過性[$\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$]

燃料電池電圧[V]

収縮率[%]

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は固体高分子電解質型燃料電池の基本構造を示す概念図である。

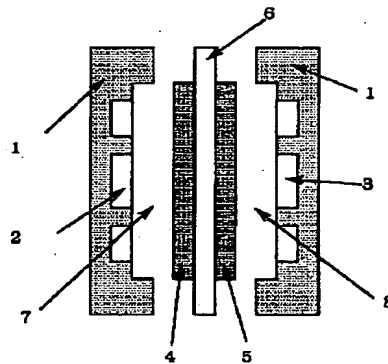
【符号の説明】

1；電池隔壁
2；燃料ガス流通孔

3；酸化剤ガス流通孔
4；燃料室側ガス拡散電極
5；酸化剤室側ガス放散電極
6；固体高分子電解質
7；燃料室
8；酸化剤室

【図1】

図1



【手続補正書】

【提出日】平成10年5月11日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】フッ素系樹脂製多孔質膜を母材とし、その空隙部に陽イオン交換樹脂が充填されてなる陽イオン交換膜であって、1mol/L-硫酸水溶液中の電気抵抗

が $0.20 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であり、50℃における水素ガスの透過係数が $3.0 \times 10^{-8} \text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ 以下であることを特徴とする陽イオン交換膜。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】即ち、本発明は、フッ素系樹脂製多孔質膜を母材とし、その空隙部に陽イオン交換樹脂が充填されてなる陽イオン交換膜であって、 1mol/L —硫酸水溶液中の電気抵抗が $0.20\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下であり、 50°C における水素ガスの透過係数が $3.0\times 10^{-8}\text{cm}^3(\text{STP})\cdot\text{cm}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cmHg}^{-1}$ 以下であることを特徴とする陽イオン交換膜である。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】本発明の陽イオン交換膜は、前記程度の薄い多孔質膜を母材として用いることができるため、 1mol/L —硫酸水溶液中の電気抵抗が、 $0.02\sim 0.20\Omega\cdot\text{cm}^2$ 、好適には $0.05\sim 0.15\Omega\cdot\text{cm}^2$ の小さい値であり、電池用隔膜として有利である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】そして、本発明の陽イオン交換膜は、上記の如く電気抵抗が小さい膜であると共に、そのガスの透過性が極めて小さい。即ち、 50°C における水素ガスの透過係数が $3.0\times 10^{-8}\text{cm}^3(\text{STP})\cdot\text{cm}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cmHg}^{-1}$ 以下、好適には $0.5\sim 2.0\times 10^{-8}\text{cm}^3(\text{STP})\cdot\text{cm}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cmHg}^{-1}$ である。このように、水素ガスの透過係数が小さいため、これを固体高分子電解質型燃料電池の隔膜として用いた場合には、供給した水素ガスが隔膜を透過して酸素ガス中に拡散することが防止でき、高い出力の電池が得られる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】なお、上記水素ガスの透過係数を有する本発明のイオン交換膜は、酸素ガスの透過係数としては、一般に、 $2.0\times 10^{-8}\text{cm}^3(\text{STP})\cdot\text{cm}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cmHg}^{-1}$ 以下、更には $0.3\sim 1.5\times 10^{-8}\text{cm}^3(\text{STP})\cdot\text{cm}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cmHg}^{-1}$ の値を有している。従って、上記の如く固体高分子電解質型燃料電池の隔膜として用いた場合には、酸素ガスの隔膜の透過も良好に防止できる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正内容】

【0048】

$$P = (p/t) \times (1/A) \times (1/(P_a - P_b))$$

P: ガス透過係数 ($\text{cm}^3(\text{STP})\cdot\text{cm}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cmHg}^{-1}$)

p: ガス透過量 ($\text{cm}^3(\text{STP})$)

t: 測定時間 (s)

l: 陽イオン交換膜厚み (cm)

A: ガス透過面積 (cm^2)

P_a: 高圧側ガス圧力 (cmHg)

P_b: 低圧側ガス圧力 (cmHg)

5) 燃料電池出力電圧

ポリテトラフルオロエチレンで撥水処理した空孔率80%のカーボンペーパー上に、白金30重量%担持のカーボンブラックとパーフルオロカーボンスルホン酸のアルコールと水の5%溶液(デュボン社製、商品名ナフィオン)を混合したものを塗布し 80°C で4時間減圧乾燥しガス拡散電極とした。